

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001236

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 007 561.1

Filing date: 17 February 2004 (17.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 October 2005 (31.10.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 007 561.1

Anmeldetag: 17. Februar 2004

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, 65929 Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern

IPC: C 07 C, C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Oktober 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Reinhard Eberl".



Clariant GmbH

2004DE 407

Dr. KM/sch



Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kettenförmigen Alkylenglykoldiethern im Mikroreaktor.

Alkylenglykoldiether werden seit langer Zeit als polare, inerte Lösungsmittel eingesetzt. Zu ihrer Herstellung werden sowohl indirekte Verfahren wie beispielsweise die Williamson-Ether-Synthese (K. Weissermel, H. J. Arpe „Industrielle Organische Chemie“, 1998, Seite 179) oder die Hydrierung von Diglykoletherformal (DE-A-24 34 057) industriell angewandt oder beschrieben, als auch direkte Verfahren wie beispielsweise die Insertion von Alkylenoxid in einen kettenförmigen Ether in Gegenwart von Lewis-Säuren wie BF_3 (US-4 146 736 und DE-A-26 40 505 in Verbindung mit DE-A-31 28 962) oder SnCl_4 (DE-A-30 25 434).

Um eine gleichmäßige Produktqualität zu erzielen ist eine Kontrolle der Verfahrensparameter, wie Temperatur, Zeit und Durchmischung erforderlich.

Aus DD 246 257 A1 ist bekannt, dass miniaturisierte verfahrenstechnische Apparaturen für chemische Reaktionen eingesetzt werden können. Es ist bekannt, bestimmte chemische Umsetzungen in Mikroreaktoren durchzuführen. Die verwendete Bezeichnung Mikroreaktor steht dabei stellvertretend für Mikro- und Minireaktoren, die sich aufgrund der Dimensionen und Aufbau der mikrostrukturierten Reaktionskanäle unterscheiden. Unter Mikroreaktoren wird auch eine Kombination aus einem statischen Mikromischer und einer daran angeschlossenen, temperierbaren Verweilstrecke (einem kontinuierlichen Rohrreaktor), z.B. eine Kapillare verstanden.

Mikroreaktoren sind aus Stapeln von strukturierten Platten aufgebaut und beispielsweise in der Patentschrift DE 39 26 466 C2 beschrieben.

In der Literatur sind verschiedene Herstellerverfahren im Mikroreaktor aufgeführt (vgl.

J

Ullmann's Encyclopedia 2003 of Industrial Chemistry, 6. Auflage, CD-ROM 2003). So werden Mikroreaktor-Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid (Ing. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 710) und der Umsetzung von Ethylenoxid zu Monoethylenglykol (US-4 760 200; US-4 579 982) beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung von kettenförmigen Alkylenglykoldiethern im Mikroreaktor ist nicht bekannt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von kettenförmigen Alkylenglykoldiethern zu finden, bei dem sich zur Erzielung einer gleichmäßigen Produktqualität die Verfahrensparameter gut beherrschen lassen. Das Verfahren sollte zudem eine verbesserte Anlagensicherheit und eine einfache, schnelle Übertragung vom Labormaßstab in den technischen Maßstab ermöglichen.

Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz eines Mikroreaktors für die Herstellung von Alkylenglykoldiethern nach einem direkten Lewis-Säure katalysierten Herstellverfahren unter Druck. Vorteil gegenüber den herkömmlichen in der Literatur beschriebenen Verfahren ist die einfache und kostengünstige Möglichkeit der Anlagenerweiterung. Zusätzlich bietet der Mikroreaktor ein höheres Maß an Sicherheit (niedermolekulare Alkylenglykoldiether wie z.B. Monoethylenglykoldimethylether sind giftig und krebsfördernd), da das in Mikroreaktoren das Reaktionsvolumen gegenüber konventionellen Batch-Verfahren besonders gering ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern, indem man einen linearen oder cyclischen Ether mit einem Alkylenoxid in Gegenwart einer Lewis-Säure umsetzt, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion kontinuierlich in einem Mikroreaktor ausgeführt wird.

Aus DE-A-3128962 ist bekannt, daß beim Einsatz von BF_3 als Lewis-Säure-Katalysator ein nur schwer lösliches Oxoniumsalz gebildet wird. In der US-5811062 wird darauf hingewiesen, dass Mikroreaktoren vorzugsweise für Reaktionen benutzt werden, die keine Materialien oder Feststoffe benötigen oder produzieren, die die Mikrokanäle verstopfen können.

Überraschenderweise wurden nun gefunden, dass die Herstellung von

Alkylenglykoldiethern unter Lewis-Säure-Katalyse unter den in dieser Erfindung beschriebenen Bedingungen möglich ist, obwohl aufgrund des Anfalls von Feststoffen (Oxoniumsalz bzw. Lewis-Säure) im Mikroreaktor bislang davon ausgegangen wurde, dass dieser verstopt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die linearen oder cyclischen Ether, das Alkylenoxid sowie die erforderliche Lewis-Säure flüssig (soweit erforderlich unter Druck) in den Reaktor dosiert. Die Mengen werden dabei beispielsweise über Massendurchflussmessgeräte oder eine gravimetrische Dosiersteuerung gesteuert. Die Reaktion wird bei einem Druck von 0 bis 30 bar (über Normaldruck), vorzugsweise bei einem Druck von 8 bis 20 bar, und bei einer Temperatur von 0°C bis 200°C, vorzugsweise 20°C bis 150°C, durchgeführt. Nach der Umsetzung der Reaktanden wird das Reaktionsgemisch mit dem entstandenen Produkt über ein Entspannungsgefäß auf Normaldruck gebracht und anschließend aufgearbeitet.

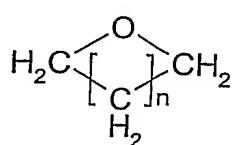
Als Ether, die als Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, kommen verschiedene Ether mit niederen Alkylgruppen in Frage und insbesondere solche der allgemeinen Formel I:



worin R^1 eine C₁ bis C₁₂-Alkylgruppe, R^2 eine C₁ bis C₁₂-Alkylgruppe oder eine Phenyl- oder Benzylgruppe bedeuten, oder worin R^1 und R^2 unter Einschluss des Sauerstoffatoms einen Ring mit 5, 6 oder 7 Atomen bilden.

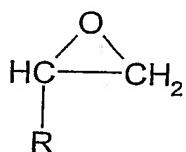
Vorzugsweise stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für C₁ bis C₄-Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Bilden R^1 und R^2 einen Ring, so entspricht dieser der Formel



worin n gleich 2, 3 oder 4 ist. Eine bevorzugte cyclische Verbindung ist Tetrahydrofuran.

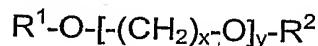
Verschiedene Alkylenoxide können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bevorzugt sind die Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin R für Wasserstoff, Halogen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Phenyl- oder eine Benzylgruppe steht.

Beispiele für geeignete Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid und das Gemisch dieser Verbindungen. Besonders bevorzugt sind Ethylenoxid und Propylenoxid.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Verbindungen entsprechen der Formel



worin, unabhängig voneinander

R¹ C₁ bis C₁₂-Alkyl

R² C₁ bis C₁₂-Alkyl, oder eine Phenyl- oder Benzylgruppe,

x eine ganze Zahl von 1 bis 6

y eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeuten.

Vorzugsweise sind R¹ und R² eine Methyl- oder Ethylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Lewis-Säuren können ihrer Zusammensetzung und ihrer Struktur nach sehr verschieden sein. Vorzugsweise geeignet sind Lewis-Säuren (einzelne oder in Kombination) in Form von Metall- und Nichtmetallhalogeniden, wie beispielsweise BF₃, AlCl₃, FeCl₃, SnCl₄, PF₅, SbF₅; in Form von Wasserstoffsäuren, wie beispielsweise HBF₄, HBO₂; in Form von Heteropolysäuren wie beispielsweise Wolframheteropolysäure; in Form von

Koordinationskomplexen aus Metall- und Nichtmetallhalogeniden mit organischen Verbindungen, wie beispielsweise Halogenalkylen, Ethern, Säurechloriden, Säureestern oder Säureanhydriden. Geeignet sind ferner auch Trialkyloxoniumsalz-Komplexe mit gleichen oder verschiedenen Alkylgruppen, analoge Acyliumsalz-Komplexe sowie ungesättigte tertiäre Oxoniumsalze, die tertiären Carboxoniumsalze.

Es können Lösungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren angewandt werden, wenn sie Vorteile bei der Herstellung von Katalysatoren, beispielsweise zur Erhöhung der Löslichkeit, und/oder zur Erhöhung/Erniedrigung der Viskosität und/oder zur Ableitung von Reaktionswärme ergeben. Beispiele hierfür sind inerte Lösungsmittel wie Dichlormethan, Nitromethan, Benzol, Toluol, Aceton, Essigester, oder Dioxan oder aktive Lösungsmittel wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Methylglykol, Methyldiglykol, Methyltriglykol, oder die Zielsubstanzen selbst wie Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Polyalkylenglykoldimethylether.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Alkylenglykoldiether in guter Ausbeute in einem kontinuierlichen Prozess im Mikroreaktor, ggf. in Kombination mit weiteren diskontinuierlichen Prozessschritten (z.B. Herstellung von Edukt- oder Katalysatorgemischen, Aufarbeitung des Reaktionsgemisches), hergestellt werden.

Es können Mikroreaktoren, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, etwa kommerziell erhältliche Mikroreaktoren, wie beispielsweise der auf Cytos™ basierende Selecto™ der Firma Cellular Process Chemistry GmbH, Frankfurt am Main, eingesetzt werden.

Es können auch Mikroreaktoren mit zwei oder mehreren Reaktionszonen für die einzelnen Reaktionsschritte verwendet werden. Der Mikroreaktor ist aus mehreren aufeinandergestapelten und miteinander verbundenen Plättchen aufgebaut, auf deren Oberflächen sich mikromechanisch erzeugte Strukturen befinden, die in ihrem Zusammenwirken Reaktionsräume bilden, in denen chemische Reaktionen stattfinden. Es ist wenigstens ein durch das System hindurchführender Kanal enthalten, der mit dem Einlass und dem Auslass verbunden ist.

Die Flussraten der Materialströme sind apparativ begrenzt, beispielsweise durch die

17.00

sich je nach geometrischer Auslegung des Mikroreaktors einstellenden Drücke. Die Flussraten liegen vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 l/min, bevorzugt zwischen 0,05 und 500 ml/min, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 250 ml/min.

Der Reaktionskanal eines bevorzugten Mikroreaktors ist eine Kapillare mit einem beliebigen, beispielsweise runden Querschnitt, und im allgemeinen mit einem Durchmesser von 200 bis 2000 µm, vorzugsweise 400 bis 1000 µm. Zur Durchsatzsteigerung liegen ggf. zahlreiche parallelisierte Reaktionskanäle vor.

Der Wärmetauscher ist vorzugsweise ebenfalls eine Kapillare mit einem beliebigen, beispielsweise runden Querschnitt, und im allgemeinen mit einem Durchmesser von 200 bis 800 µm.

Die Herstellung von Mischungen von Einsatzstoffen zu Materialströmen kann vorher in Mikromischern oder vorgeschalteten Vermischungszonen stattfinden. Es können auch Einsatzstoffe in nachgeschalteten Vermischungszonen oder in nachgeschalteten Mikromischern oder -reaktoren zudosiert werden.

Der bevorzugte Mikroreaktor ist aus Edelstahl gefertigt; andere Materialien wie z.B. Glas, Keramik, Silizium, Kunststoffe oder andere Metalle sind ebenso einsetzbar.

Ein geeigneter Mikroreaktor ist in der Beschreibung und in Fig. 1 von DE-A-100 40 100 dargestellt.

Beispiele

Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

DMG = Dimethylethylenglykol

DMDG = Dimethyldiethylenglykol

DMTG = Dimethyltriethylenglykol

DMTeG = Dimethyltetraethylenglykol

DMPeG = Dimethylpentaethylenglykol

Beispiele 1 bis 6:

Bei einer Temperatur von 60°C und variablem Druck (siehe Tabelle 1) werden 30 g/h (0,68 mol) Ethylenoxid und 315 g/h (6,85 mol) Dimethylether flüssig in den Mikroreaktor gegeben. Zusätzlich werden 0,17 mol Borfluoriddimethyletherat gelöst in 500 ml Polyethylenglycoldimethylether (mittleres Molgewicht 500g/mol) mit einer Förderrate von 45 ml/h über eine Pumpe in den Reaktor gegeben. Nach einer Verweilzeit von 2 min wird die Reaktionsmischung in ein stählernes Auffanggefäß entspannt und anschließend gaschromatographisch analysiert. Im Anschluss daran wird das Gemisch mit NaHCO₃ neutralisiert und destillativ aufgearbeitet.

Tabelle 1:

| Nr. | p/bar | GC-Analyse [Flächen%] | | | | | | |
|-----|-------|-----------------------|------|------|-------|-------|--------|----------|
| | | DMG | DMDG | DMTG | DMTeG | DMPeG | Dioxan | Sonstige |
| 1 | 9 | 19,6 | 30,2 | 9,2 | 3,4 | 0 | 18,4 | 19,2 |
| 2 | 10 | 22,4 | 29,6 | 10,2 | 4,9 | 1,2 | 21,2 | 10,5 |
| 3 | 11 | 20,4 | 26,6 | 11,3 | 5,3 | 0,9 | 28,7 | 6,8 |
| 4 | 12 | 31,2 | 34,8 | 12,7 | 5,3 | 1,7 | 10,1 | 4,2 |
| 5 | 13 | 24,8 | 17,5 | 7,5 | 3,1 | 0 | 33,2 | 13,9 |
| 6 | 14 | 22,8 | 16,1 | 13,2 | 7,6 | 2,6 | 26,3 | 11,4 |

Beispiele 7 bis 11:

Analog zu Beispiel 1 bis 6, wird jedoch anstelle des Druckes die Temperatur variiert (siehe Tabelle 2). Der Druck wurde konstant bei 12 bar gehalten.

Tabelle 2:

| Nr. | T/°C | GC-Analyse [Flächen%] | | | | | | |
|-----|------|-----------------------|------|------|-------|-------|--------|----------|
| | | DMG | DMDG | DMTG | DMTeG | DMPeG | Dioxan | Sonstige |
| 7 | 50 | 18,6 | 17,4 | 8,7 | 2,5 | 0,8 | 34,1 | 17,9 |
| 8 | 60 | 20,4 | 26,6 | 11,3 | 1,7 | 0 | 33,2 | 6,8 |
| 9 | 70 | 25,8 | 33,6 | 13,8 | 1,9 | 1,1 | 12,0 | 11,8 |
| 10 | 75 | 36,4 | 28,2 | 10,1 | 2,3 | 1,5 | 11,9 | 9,6 |
| 11 | 80 | 31,0 | 32,4 | 15,4 | 2,3 | 1,4 | 8,2 | 9,3 |

Beispiele 12 bis 14:

Bei einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 12 bar werden 30 g/h (0,68 mol) Ethylenoxid und 315 g/h (6,85 mol) Dimethylether flüssig in den Mikroreaktor gegeben. Zusätzlich werden 0,17 mol Borfluoriddimethyletherat gelöst in 500 ml Polyethylenglycoldimethylether (mittleres Molgewicht 500g/mol) mit variabler Förderrate (siehe Tabelle 3) über eine Pumpe in den Reaktor gegeben. Nach einer Verweilzeit von 2 min wird die Reaktionsmischung in ein stählernes Auffanggefäß entspannt und anschließend gaschromatographisch analysiert. Im Anschluss daran wird das Gemisch mit NaHCO₃ neutralisiert und destillativ aufgearbeitet.

Tabelle 3:

| Nr. | Förderrate | GC-Analyse [Flächen%] | | | | | | |
|-----|------------|-----------------------|------|------|-------|-------|--------|----------|
| | | DMG | DMDG | DMTG | DMTeG | DMPeG | Dioxan | Sonstige |
| 12 | 45 g/h | 21,8 | 24,6 | 10,6 | 3,1 | 2,1 | 25,2 | 12,6 |
| 13 | 90 g/h | 25,4 | 28,0 | 13,7 | 5,4 | 1,9 | 16,4 | 9,2 |
| 14 | 180 g/h | 27,8 | 15,6 | 14,2 | 4,8 | 2,3 | 29,5 | 5,8 |

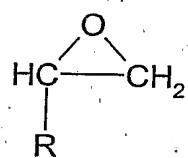
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern, indem man einen linearen oder cyclischen Ether mit einem Alkylenoxid in Gegenwart einer Lewis-Säure umsetzt, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion kontinuierlich in einem Mikroreaktor ausgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Ether der Formel



entspricht, worin R^1 eine C₁ bis C₁₂-Alkylgruppe, R^2 eine C₁ bis C₁₂-Alkylgruppe oder eine Phenyl- oder Benzylgruppe bedeuten, oder worin R^1 und R^2 unter Einschluss des Sauerstoffatoms einen Ring mit 5, 6 oder 7 Atomen bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, worin das Alkylenoxid der Formel



entspricht, worin R für H, Halogen, C₁- bis C₁₀-Alkyl, Phenyl oder Benzyl steht.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Lewis-Säure ausgewählt ist aus Metall- und Nichtmetallhalogeniden, Wasserstoffsäuren, Heteropolysäuren, Halogenalkylen, Ethern, Säurechloriden, Säureestern, Säureanhydriden, Trialkyloxoniumsalz-Komplexe mit gleichen oder verschiedenen Alkylgruppen, Acyliumsalz-Komplexe sowie ungesättigte tertiäre Oxoniumsalze.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin ein Lösungsmittel verwendet wird, welches ausgewählt ist aus Dichlormethan, Nitromethan, Benzol, Toluol, Aceton, Essigester, Dioxan, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Methylglykol, Methyldiglykol, Methyltriglykol, oder Mono- oder Polyalkylen glykoldimethylether.

2004 DE 207

13

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin ein Mikroreaktor verwendet wird, dessen Reaktionskanal eine Kapillare mit rundem Querschnitt und einem Durchmesser von 400 bis 1000 µm ist.

30040E407
9

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern, indem man einen linearen oder cyclischen Ether mit einem Alkylenoxid in Gegenwart einer Lewis-Säure umsetzt, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion kontinuierlich in einem Mikroreaktor ausgeführt wird.